

3

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-352788

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 1/76  
G03C 5/08

(21)Application number : 11-162650

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 09.06.1999

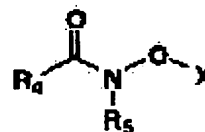
(72)Inventor : GOTO SHIGETO

(54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make obtainable a heat developable photosensitive material giving a high contrast and high density image, excellent in preservability of the image and being easily handleable, conveyable and excellent in dot reproducibility by incorporating a hardening agent selected from hydrazine and a quaternary onium salt into a heat developable photosensitive material, specifying the coefficient of dynamic friction of a side of the photosensitive material opposite to the side with a photosensitive layer and incorporating at least one of specified compounds.

**SOLUTION:** The heat developable photosensitive material contains a hardening agent selected from hydrazine and a quaternary onium salt, the coefficient of dynamic friction of a side of the photosensitive material opposite to the side with a photosensitive layer, that is, the back coat side is 0.1-0.35 and the photosensitive material contains at least one of compounds of formulae I, II, etc. In the formula I, EWD is an electron withdrawing group and R1-R3 are each H or a monovalent substituent but at least one of R1 and R2 is a monovalent substituent. In the formula II, R4 and R5 are each H, an alkyl or the like, R4 and R5 may bond to each other to form a 5- to 7-membered ring and X is H, an alkyl or the like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-352788

(P2000-352788A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 1	G 0 3 C 1/498	5 0 1
	5 0 2		5 0 2
1/76	3 5 1	1/76	3 5 1
5/08	3 5 1	5/08	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願平11-162650

(22) 出願日 平成11年 6 月 9 日 (1999. 6. 9)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者 後藤 成人

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

F ターム (参考) 2H123 AB00 AB01 AB03 AB23 AB28

BA00 BA32 BA48 BB00 BB02

BB31 BB33 CA00 CA22 CB00

CB01 CB03 CB20

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料及びそれを用いる画像形成方法

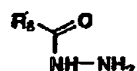
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硬調で高濃度の画像が得られ、該画像の保存性に優れ、取り扱い性及び搬送性と得られた画像を原稿として P S 版に焼き付けるときの小点再現性を両立させた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーと、ヒドラジン及び 4 級オニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種を有し、該ハロゲン化銀を含有する感光層を有する側とは反対側の面の動摩擦係数が 0. 1 ~ 0. 3 5 であって、且つ下記一般式

(A) で表される化合物、ヒドロキシルアミン、アルコールアミン、フタル酸アンモニウム化合物、一般式 (B) で表されるヒドロキサム酸化合物、一般式 (C) \*

一般式 (C)



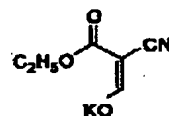
\* で表される N-アシルヒドラジン化合物及び一般式

(D)  $\text{R}_7-\text{H}$  で表される水素原子ドナー化合物から選ばれる少なくとも 1 つを含有する熱現像感光材料。

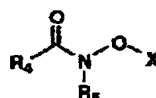
一般式 (A)



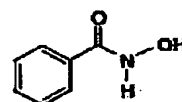
例



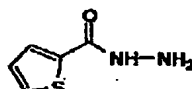
一般式 (B)



例



例



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーと、ヒドラジン及び4級オニウム塩から選ばれる少なくとも1種を有し、該ハロゲン化銀を含有する感光層を有する側とは反対側の面の動摩擦係数が0.1～0.35であって、且つ下記一般式

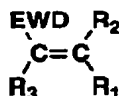
(A) で表される化合物、ヒドロキシルアミン、アルコールアミン、フタル酸アンモニウム化合物、一般式

(B) で表されるヒドロキサム酸化合物、一般式 (C) で表されるN-アシルヒドラジン化合物及び一般式

(D) で表される水素原子ドナー化合物から選ばれる少なくとも1つを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

## 【化1】

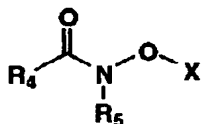
## 一般式(A)



〔式中、EWDは電子吸引性基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々水素原子又は1価の置換基を表す。但し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも一方は一価の置換基である。〕

## 【化2】

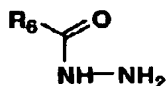
## 一般式(B)



〔式中、R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミド基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基を表し、R<sub>5</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミド基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、ヒドラジノ基、アルキルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、オキシカルボニルアミノ基、アルキニル基又は無置換のアミノ基を表し、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>は互いに結合して5～7員の環を形成してもよい。Xは水素原子、アルキル基、カルバモイル基又はオキシカルボニル基を表す。〕

## 【化3】

## 一般式(C)



〔式中、R<sub>6</sub>はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミド基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基又はヘテロ環チオ基を表す。〕

一般式 (D)  $\text{R}_7-\text{H}$

〔式中、R<sub>7</sub>はベンツヒドロール核、ジフェニルフォスフィン核、トリフェニルメタン核、N、N'-ジアルキルピペラジン核、3-ピロロリン核、キサンテン核、9,10-ジヒドロアントラセン核、9-ヒドロキシフルオレン核、アリール-β-ケトエステル核、アルデヒド核、アルキル-β-ケトエステル核、オキシム核、アミドオキシム核、ベンズアルデヒドオキシム核、アセトフェノンオキシム核、カプロラクタムオキシム核、エチルベンゾイルアセテート核、ピバルデヒド核、エチルイソブチルアセテート核を表す。〕

【請求項2】 支持体の厚みが110～150μmであることを特徴とする請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 前記感光層の厚みが3～15μmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 前記感光層に含有される銀の量が0.3～1.5g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 請求項1乃至4に記載の熱現像感光材料にレーザー光で画像露光することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 前記レーザー光の波長が700～1000nmの範囲にあることを特徴とする請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 熱現像感光材料を水平搬送し、プレヒートを経て熱現像することを特徴とする請求項5又は6に記載の画像形成方法。

【請求項8】 プレヒートと熱現像とを合わせて45秒以内で行うことを特徴とする請求項7に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真用途の光熱材料に関する技術が必要とされている。この技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同第3,487,075号及び

D. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤及びバインダーを含有する熱現像材料が知られている。

【0003】これらの熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。該熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80℃～140℃)に加熱することで現像される。加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0004】これらの熱現像感光材料はマイクロフィルム用やX線撮影用に使用されてきたが、得られる画像の濃度が低く、階調が軟調であることから、印刷製版用としては一部で使われているのみである。

【0005】一方、近年のレーザーや発光ダイオードの技術の進歩により、600～800nmに発振波長を有するスキャナーで露光可能な、感度や濃度(Dmax)が高く、且つ硬調な画像が得られる感光材料の開発が強く望まれ、また簡易処理、ドライ化への要望も強くなっている。

【0006】米国特許第3,667,958号には、ポリヒドロキシベンゼン類とヒドロキシルアミン類、レダクトン類又はヒドラジン類を併用した熱現像感光材料が高い画像識別性と解像力を有することが記載されているが、これらの還元剤の組み合わせはカブリの上昇を引き起こしやすい。

【0007】また米国特許第5,464,738号、同第5,496,695号には、有機銀塩、ハロゲン化銀、ヒンダードフェノール類及びある種のヒドラジン誘導体を含有する熱現像感光材料が記載されているが、これらのヒドラジン誘導体を用いると、十分なDmax或いは超硬調性が得られず、更に黒ボツが発生して画像が劣化してしまう。

【0008】黒ボツを改良したヒドラジン誘導体を含有する熱現像感光材料としては、特開平9-292671号、同9-304870号、同9-304871号、同9-304872号、同10-31282号に記載のも

のがあり、更に画像再現性を改善したものとして特開平10-62898号に記載のものがあるが、いずれもDmax、超硬調性、黒ボツの抑制に加えて小点再現性や寸法安定性の全てを満足するには至っていない。また形成された画像の経時保存性に劣り、カブリが上昇してしまう。

【0009】また特開平10-48775号には、動摩擦係数を0.1～0.25とすることで現像ムラ、取り扱い性、搬送性を改良することが記載されているが、この動摩擦係数にするために、マツト剤、界面活性剤、オイル等が用いられ、これらを添加することは、熱現像画像を原稿としてPS版に焼き付ける時の小点再現性が劣化したり、熱現像画像のDmaxが低下したり、硬調化が不十分であったりする。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、硬調で高濃度の画像が得られ、該画像の保存性に優れ、取り扱い性及び搬送性と得られた画像を原稿としてPS版に焼き付けるときの小点再現性を両立させた熱現像感光材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体上に感光性ハロゲン化銀、有機銀塩、還元剤、バインダーと、ヒドラジン及び4級オニウム塩から選ばれる少なくとも1種を有し、該ハロゲン化銀を含有する感光層を有する側とは反対側の面の動摩擦係数が0.1～0.35であって、且つ前記一般式(A)で表される化合物、ヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、フタル酸アンモニウム化合物、一般式(B)で表されるヒドロキサム酸化合物、一般式(C)で表されるN-アシルヒドラジン化合物及び一般式(D)で表される水素原子ドナー化合物から選ばれる少なくとも1つを含有する熱現像感光材料、支持体の厚みが110～150μmであること、感光層の厚みが3～15μmであること、感光層に含有される銀の量が0.3～1.5g/m<sup>2</sup>であること、前記熱現像感光材料にレーザー光で画像露光する画像形成方法、レーザー光の波長が700～1000nmの範囲にあること、熱現像感光材料を水平搬送し、プレヒートを経て熱現像すること、プレヒートと熱現像とを合わせて45秒以内で行うこと、によって達成される。

【0012】以下、本発明について詳しく述べる。

【0013】本発明の熱現像感光材料は、ヒドラジン及び4級オニウム塩から選ばれる硬調化剤を含有し、感光層を有する側とは反対側、即ちバックコート面側の動摩擦係数が0.1～0.35であって、且つ前記一般式(A)で表される化合物、ヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、フタル酸アンモニウム化合物、一般式(B)で表されるヒドロキサム酸化合物、一般式(C)

10

20

30

40

50

で表されるN-アシルヒドラジン化合物及び一般式

(D)で表される水素原子ドナー化合物から選ばれる少なくとも1つを含有することを特徴とする。

【0014】前記動摩擦係数を0.1~0.35に調整するには、バックコート面側の層に添加するマツト剤の粒径や添加量、潤滑剤の種類や添加量を選択する。使用できるマツト剤は、有機化合物の粉体として具体的には、ポリメチルメタクリレート等の水分散性ビニル重合体、セルロースアセテートプロピオネート、四フッ化エチレン、澱粉等が挙げられ、特にメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートの如きアクリル酸エステルの単独重合体又はアクリル酸エステル同士か他のビニルモノマーとの共重合体の様な水分散性ビニル重合体の球形マツト剤が好ましい。無機化合物としては、硫酸ストロンチウムバリウム、炭酸カルシウム、二酸化珪素、酸化マグネシウム、窒化硼素、中空シリカ、酸化チタン等が好ましく用いられる。添加量は1~1000mg/m<sup>2</sup>程度、好ましくは10~500mg/m<sup>2</sup>である。平均粒径は0.1~30μm程度、好ましくは1~25μmである。

【0015】潤滑剤としては、米国特許第3,042,522号、同第3,080,317号、同第3,489,567号、同第4,004,927号、同第4,047,958号、英国特許第955,061号、同第1,143,118号、特開昭60-140341号等に記載のシリコン系化合物、米国特許第2,454,043号、同第2,732,305号、同第2,976,148号、同第3,206,311号、独国特許第1,284,295号、同第1,284,294号等に記載の高級脂肪酸系、アルコール系、酸アミド系化合物、英国特許第1,263,722号、米国特許第3,933,516号等に記載の金属石鹸、米国特許第2,588,765号、同第3,121,060号、英国特許第1,198,387号等に記載のエステル系、エーテル系化合物、米国特許第3,502,437号、同第3,042,222号に記載のタウリン系化合物等を挙げることができる。添加量は1~1000mg/m<sup>2</sup>程度、好ましくは10~500mg/m<sup>2</sup>である。

【0016】前記動摩擦係数として好ましくは0.12~0.32であり、更に好ましくは0.15~0.27である。また取り扱い性(擦り傷耐性)向上のためにマツト剤としてモース硬度8以上のものを用いるのも好ましく、特にα-アルミナが好ましい。潤滑剤としては脂肪酸又は脂肪酸エステルが好ましい。

【0017】一般式(A)において、EWDで表される電子吸引性基とはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン

原子、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基又はその塩、スルホ基又はその塩、飽和若しくは不飽和のヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基又はこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していてもよい。

【0018】一般式(A)で表される化合物の具体例としては例えば、米国特許第5,545,515号に記載のものが挙げられる。

【0019】ヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、フタル酸アンモニウム化合物の具体例としては例えば、米国特許第5,545,505号に記載のものが挙げられる。

【0020】一般式(B)において、R<sub>4</sub>はアルキル基であるのが好ましく、特に好ましいのはメチル基、エチル基である。R<sub>5</sub>はアリール基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基であるのが好ましく、更に好ましくはヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基である。ヘテロ環オキシ基として具体的には、ピリジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イミダゾリルオキシ基等が挙げられる。ヘテロ環チオ基として具体的には、ピリジルチオ基、ピリミジルチオ基、インドリルチオ基、ベンゾチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基等が挙げられる。中でも好ましいのは、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。またXは水素原子であるのが好ましい。

【0021】一般式(B)で表される化合物の具体例としては例えば、米国特許第5,545,507号に記載のものが挙げられる。

【0022】一般式(C)において、R<sub>6</sub>はアリール基、ヘテロ環基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基であるのが好ましく、更に好ましくはヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基である。これらの具体例は前述のものが挙げられ、中でも好ましいのは、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。

【0023】一般式(C)で表される化合物の具体例としては例えば、米国特許第5,558,983号に記載のものが挙げられる。

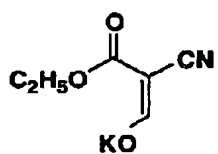
【0024】一般式(D)で表される化合物の具体例としては例えば、米国特許第5,637,449号に記載のものが挙げられる。

【0025】以下に一般式(A)~(D)の化合物及びヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、フタル酸アンモニウム化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

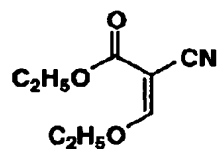
【0026】

【化 4】

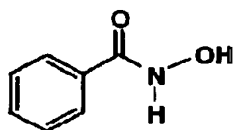
A1



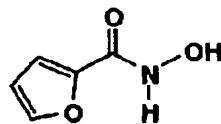
A2



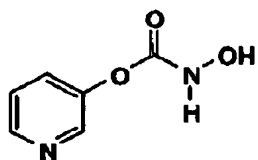
B1



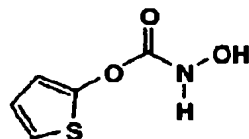
B2



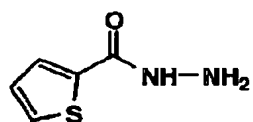
B3



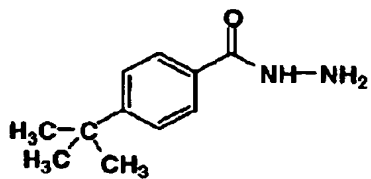
B4



C1



C2

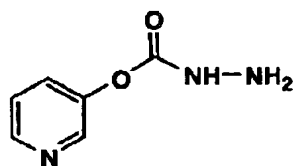


【0027】

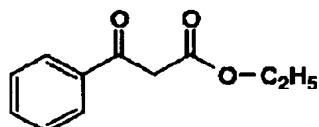
【化 5】

C3

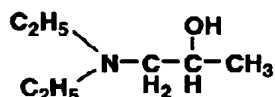
9



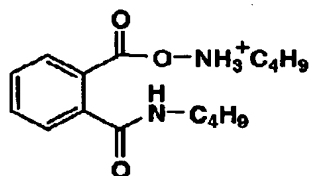
D1



E1

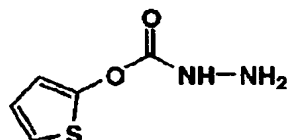


E3

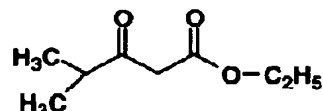


C4

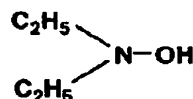
10



D2



E2



【0028】本発明の熱現像感光材料においては、支持体の厚みが110～150 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは110～140 $\mu\text{m}$ 、更には115～135 $\mu\text{m}$ であり、感光層の厚みが3～15 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、更には7～11 $\mu\text{m}$ であり、感光層に含有される銀の量が0.3～1.5 $\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、更には0.7～1.1 $\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0029】本発明の熱現像感光材料の好ましい態様としては、支持体上の下引き層、感光層、感光層表面保護層をこの順に設けて感光面側とすることを挙げることができる。該下引き層は2層以上からなることが好ましく、膜厚の総和は0.2～5 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは0.5～3 $\mu\text{m}$ である。感光層の膜厚は5～13 $\mu\text{m}$ が好ましく、更には7～11 $\mu\text{m}$ である。感光層表面保護層の膜厚は2～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、更には4～8 $\mu\text{m}$ である。また感光層表面保護層にはマツト剤を含有するのが好ましく、マツト剤の平均粒径は0.1～30 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは1～25 $\mu\text{m}$ であり、前述の様なものを採用できるが、ポリメチルメタクリレート等の有機物粉末を用いることが好ましい。

【0030】バックコート面側については、支持体上の下引き層、バックコート層、バックコート表面保護層をこの順に設けることが好ましい。下引き層は2層以上からなることが好ましく、支持体に最も近い下引き層は導電性の金属酸化物及び／又は導電性ポリマーを含有する帯電防止層であることが好ましい。導電性の金属酸化物としてはSbで表面処理された $\text{SnO}_2$ が、導電性ポリマーとしてはポリアニリンが好ましい。下引き層の膜厚の総和は0.2～4 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは0.5～2 $\mu\text{m}$ である。バックコート層の膜厚は2～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、更には4～8 $\mu\text{m}$ である。バックコート層にはアンチハレーション染料を含むことが好ましい。バックコート表面保護層の膜厚は2～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、更には4～8 $\mu\text{m}$ である。この表面保護層に前述のマツト剤や潤滑剤を含有させて動摩擦係数を調整する。

【0031】ハロゲン化銀は光センサーとして機能するものである。平均粒子サイズは小さい方が好ましく、0.1 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ ～0.1 $\mu\text{m}$ 、特に0.02 $\mu\text{m}$ ～0.08 $\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或

いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。またハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40以下をいう。更に好ましくは30以下であり、特に好ましくは0.1以上20以下となる粒子である。

【0032】単分散度＝（粒径の標準偏差）／（粒径の平均値）×100

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。またもう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r\ \mu\text{m}$ として垂直方向の厚み $h\ \mu\text{m}$ した場合のアスペクト比＝ $r/h$ が3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また粒径は0.1 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに0.01 $\mu\text{m}$ ～

0.08 $\mu\text{m}$ が好ましい。  
【0033】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。写真乳剤は酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれの方法を用いて調製してもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。又、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75～30重量%の量で含有することが好ましい。

【0034】本発明に用いられるハロゲン化銀には、周期表の6族から11族に属する金属イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0035】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。また感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や

還元増感法を用いることができる。

【0036】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（10～30、好ましくは15～25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029号及び29963号に記載されている。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀である。

【0037】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。

【0038】有機銀粒子の平均粒径は0.2～1.2 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは0.35～1 $\mu\text{m}$ である。また有機銀粒子は単分散であることが好ましく、好ましくは単分散度が1～30である。

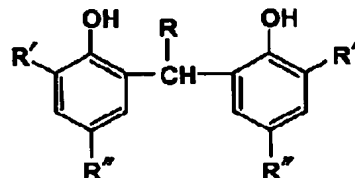
【0039】感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1 $\text{m}^2$ 当たり0.5g～2.2gであることが好ましい。

【0040】好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029号及び29963号に記載されている。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては下記一般式で表される化合物が挙げられる。

【0041】

【化6】

一般式



【0042】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、2,4,4-トリメチルペンチル）を表し、R'及びR''は炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、t-ブチル）を表す。

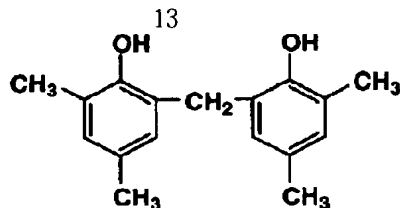
【0043】上記一般式で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

【0044】

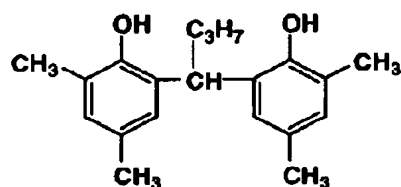
【化7】



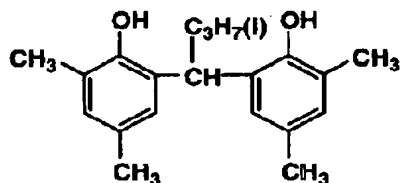
A-1



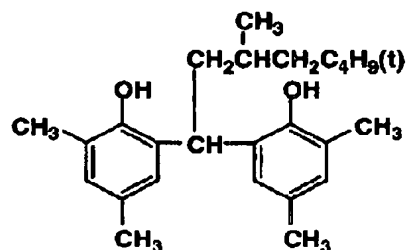
A-2



A-3



A-4

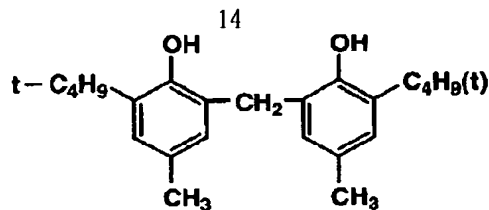


【0045】  
【化8】

(8)

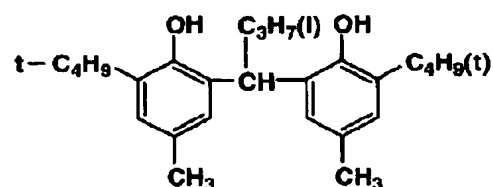
特開2000-352788

A-5



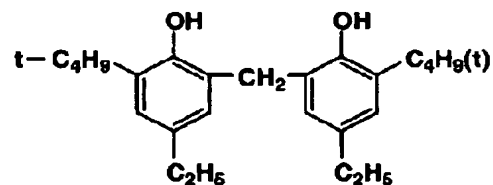
10

A-6



20

A-7



30

【0046】前記一般式で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0047】熱現像材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ

40 （ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。親水性でも疎水性でも

50

よい。好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどがあげられる。その中でもポリビニルブチラール、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリエステルは特に好ましく用いられる。

【0048】またもう一つの好ましいバインダーとしては、水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能で、25℃、60%RHにおける平衡含水率が2重量%以下のポリマーである。このようなポリマーを用いると、30重量%以上の水を含む水溶媒を塗布溶媒に用いた感光層の塗設ができる。この様なポリマーとしては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ゴム系樹脂（例えばSBR樹脂やNBR樹脂）、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂などがある。

【0049】感光層のバインダー量は1.5～10g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、さらに好ましくは1.7～8g/m<sup>2</sup>である。

【0050】ヒドラジン誘導体としては、下記一般式〔H〕で表される化合物が好ましい。

【0051】

【化9】

一般式〔H〕



【0052】式中、A<sub>0</sub>はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基を、B<sub>0</sub>はブロッキング基を表し、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、G<sub>0</sub>は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基又は-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基を表し、G<sub>1</sub>は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D<sub>1</sub>)-基を表し、D<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD<sub>1</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D<sub>0</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。

【0053】一般式〔H〕において、A<sub>0</sub>で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1～30のものであり、特に炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（例えばアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されていてもよい。

【0054】一般式〔H〕において、A<sub>0</sub>で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、A<sub>0</sub>で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられ、A<sub>0</sub>で表される-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基において、G<sub>0</sub>は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基又は-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基を表す。G<sub>1</sub>は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D<sub>1</sub>)-基を表し、D<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD<sub>1</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D<sub>0</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましいD<sub>0</sub>としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。A<sub>0</sub>の芳香族基、複素環基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基は置換基を有していてもよい。

【0055】A<sub>0</sub>として特に好ましいものはアリール基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基である。

【0056】又、一般式〔H〕において、A<sub>0</sub>は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としてはカプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

【0057】一般式〔H〕において、ハロゲン化銀吸着促進基としてはチオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基、或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

【0058】一般式〔H〕において、B<sub>0</sub>はブロッキング基を表し、好ましくは-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基であり、G<sub>0</sub>は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基又は-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基を表す、好ましいG<sub>0</sub>としては-CO-基、-COCO-基が挙げられ、G<sub>1</sub>は単なる結合手、-O-基、-S-基又は-N(D<sub>1</sub>)-基を表し、D<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数のD<sub>1</sub>が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。D<sub>0</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましいD<sub>0</sub>としては水素原子、アルキル基、アル

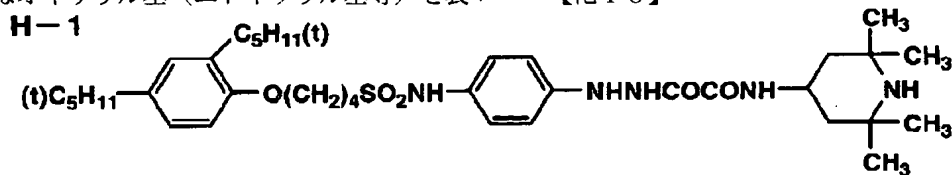
コキシ基、アミノ基等が挙げられる。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等）、又はオキザリル基（エトキザリル基等）を表\*

\*す。

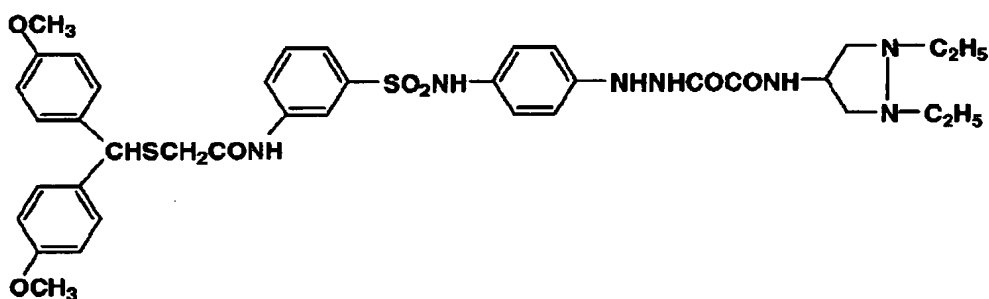
【0059】次に一般式〔H〕で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0060】

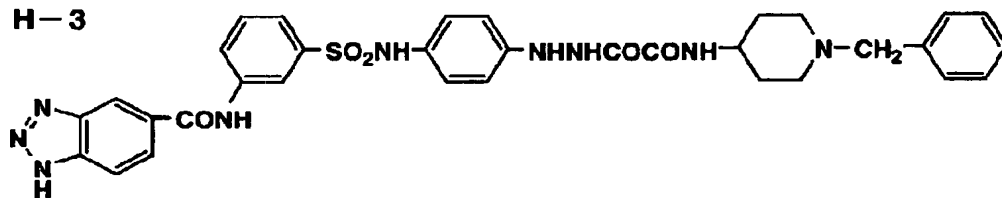
【化10】



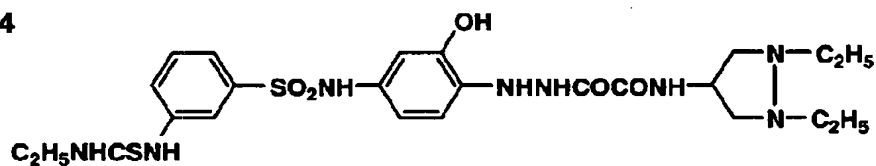
**H-2**



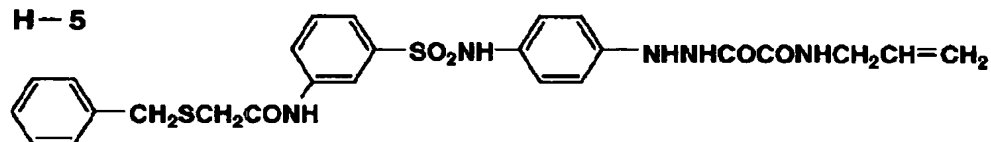
**H-3**



**H-4**



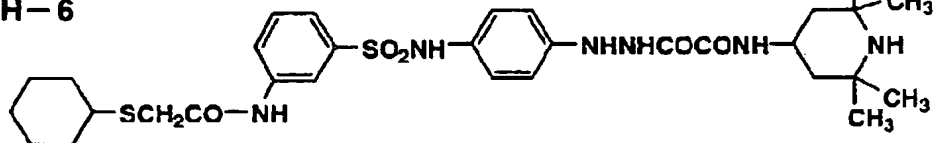
**H-5**



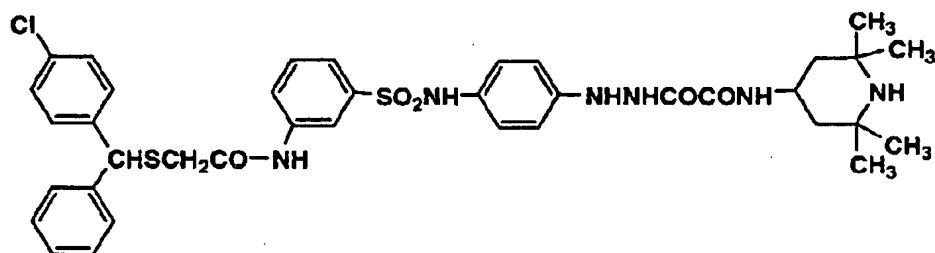
【0061】

【化11】

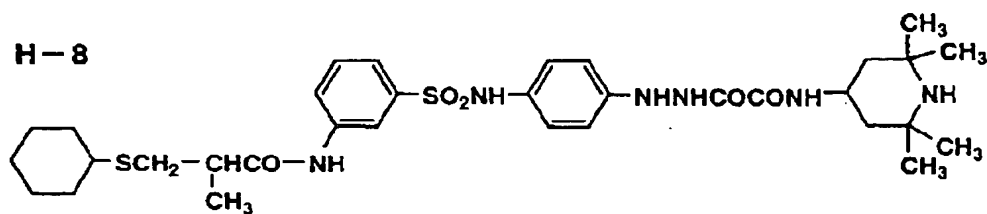
H-6



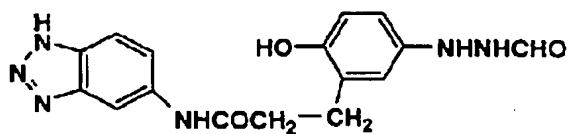
H-7



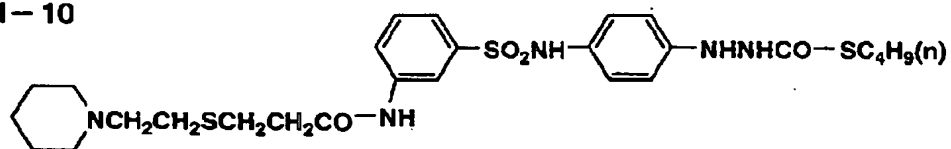
H-8



H-9



H-10



【0062】

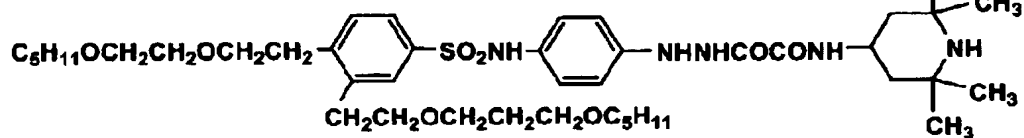
【化12】

CCCCCc1ccc(OC(=O)Nc2ccc(NC(=O)N(C)C)cc2)cc1CCCC
$$(t)C_5H_{11}-\text{C}_6\text{H}_3(C_5H_{11}(t))-\text{O}-(CH_2)_4NHCONH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHNHCOCOOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$$
C8H17O(CH2CH2O)4c1ccc(cc1)/N/N/C(=O)c2cc(CO)ccc2CC1(CCCC(CC1)CSCC(=O)Nc2ccccc2S(=O)(=O)Nc3ccc(NNCC(=O)OC(F)(F)F)cc3)C

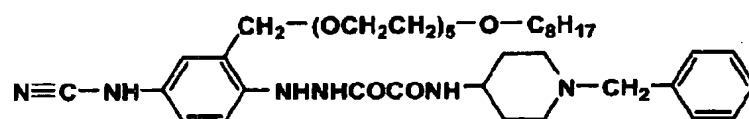
【化 1 3】

23

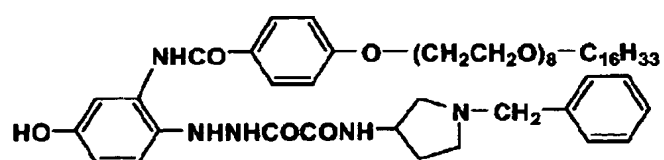
H-15



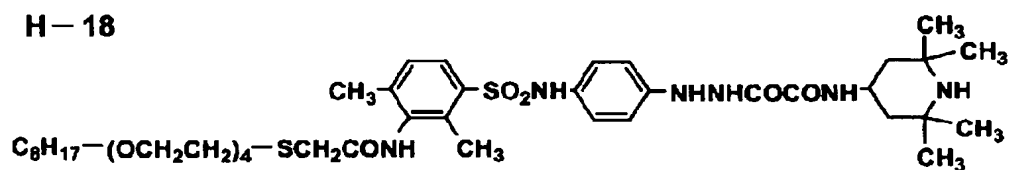
H-16



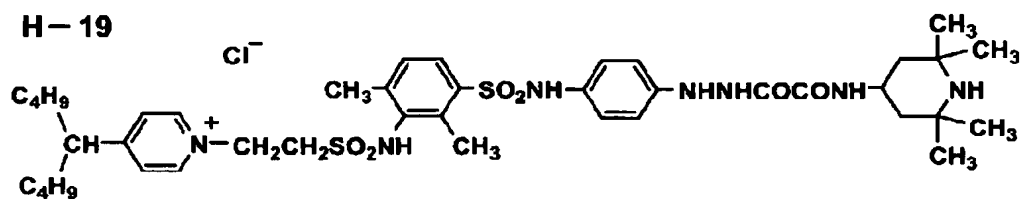
H-17



H-18



H-19



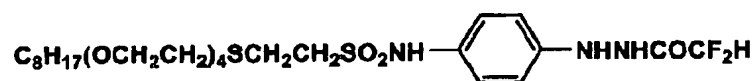
【0064】

【化14】

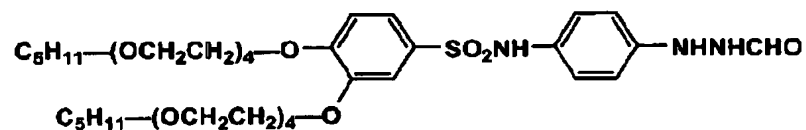
25

26

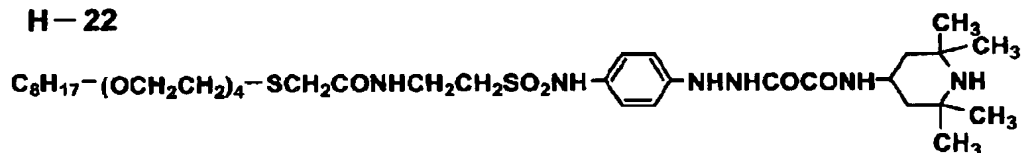
H-20



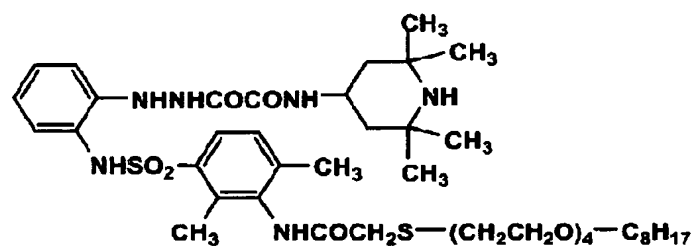
H-21



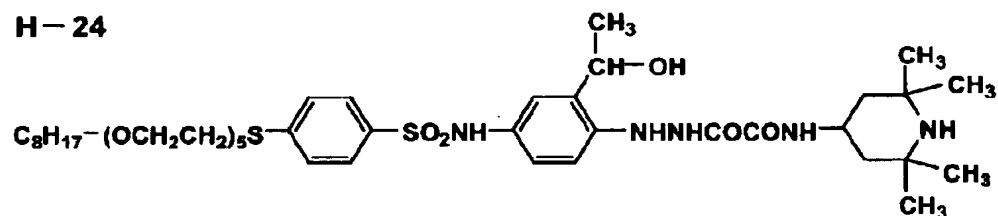
H-22



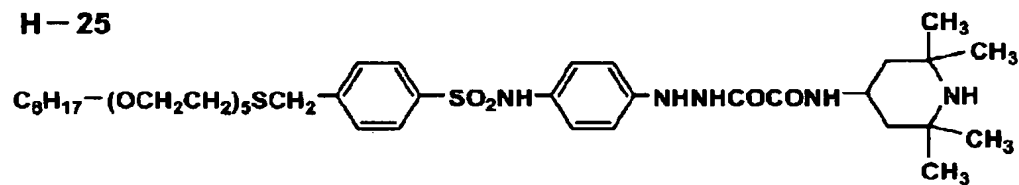
H-23



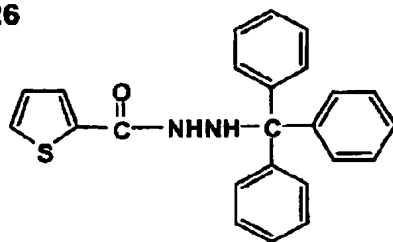
H-24



H-25



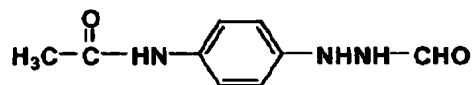
<sup>27</sup>  
H-26



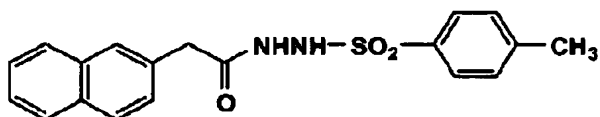
H-27



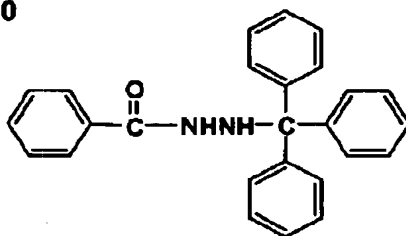
H-28



H-29



H-30

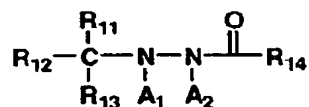


【0066】更に好ましいヒドラジン誘導体は、下記一般式 (H-1)、(H-2)、(H-3)、(H-4) 又は (H-5) で表される化合物である。

【0067】

【化16】

一般式(H-1)



【0068】式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> はそれぞれ置換

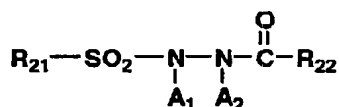
40 又は無置換のアリール基又は、置換又は無置換のヘテロアリール基を表す。R<sub>14</sub> はヘテロ環オキシ基又はヘテロアリールチオ基を表す。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は共に水素原子又は一方が水素原子で他方がアシル基、アルキルスルホニル基又はオキザリル基を表す。

【0069】

【化17】



## 一般式(H-2)

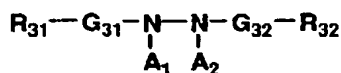


【0070】式中、 $\text{R}_{21}$  は置換若しくは無置換のアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。 $\text{R}_{22}$  は水素、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基を表す。 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$  は一般式(H-1)のそれと同義である。

【0071】

【化18】

## 一般式(H-3)

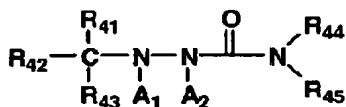


【0072】式中、 $\text{G}_{31}$ 、 $\text{G}_{32}$  は—(CO)p—基、—C(=S)—基、スルホニル基、スルホキシ基、—P(=O)—基又はイミノメチレン基を表し、pは1又は2の整数を表し、 $\text{R}_{31}$  はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基又はアミノ基を表す。但し、 $\text{G}_{31}$  がスルホニル基のとき  $\text{G}_{32}$  はカルボニル基ではない。 $\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$  は一価の置換基を表す。 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$  は一般式(H-1)のそれと同義である。

【0073】

【化19】

## 一般式(H-4)

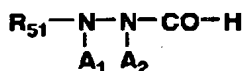


【0074】式中、 $\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$  及び  $\text{R}_{43}$  はそれぞれ置換又は無置換のアリール基又は、置換又は無置換のヘテロアリール基を表す。 $\text{R}_{44}$ 、 $\text{R}_{45}$  は置換又は無置換のアルキル基を表す。 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$  は一般式(H-1)のそれと同義である。

【0075】

【化20】

## 一般式(H-5)



【0076】式中、 $\text{R}_{51}$  は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ヒドラジノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリール

チオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基、ヘテロ環チオカルボニル基、カルバモイル基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルチオ基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、アルコキシウレイド基、アリールオキシウレイド基又はヘテロ環オキシウレイド基を表す。 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$  は一般式(H-1)のそれと同義である。

10 【0077】一般式(H-1)において、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  で表されるアリール基としてはフェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、ヘテロアリール基としては、トリアゾール残基、イミダゾール残基、ピリジン残基、フラン残基、チオフェン残基等が挙げられる。また  $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  はそれぞれ任意の連結基を介して結合しても良い。 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  が有してもよい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(ピリジニオ基等)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基若しくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシル基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級アンモニオ基、(アルキル、アリール又はヘテロ環)チオ基、メルカプト基、(アルキル又はアリール)スルホニル基、(アルキル又はアリール)スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、(アルキル又はアリール)スルホニルウレイド基、(アルキル又はアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、リン酸アミド基等が挙げられる。 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$  及び  $\text{R}_{13}$  として全てがフェニル基であることが好ましく、更に全て無置換のフェニル基であることが好ましい。

【0078】 $\text{R}_{14}$  で表されるヘテロアリールオキシ基としては、ピリジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イミダゾリルオキシ基等が挙げられ、ヘテロアリールチオ基としては、ピリジルチオ基、ピリミジルチオ基、インドリルチオ基、ベンゾチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基等が挙げられる。 $\text{R}_{14}$  として好ましくはピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。

【0079】 $\text{A}_1$  又は  $\text{A}_2$  で表されるアシル基としては、アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等

が挙げられ、スルホニル基としてはメタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等が挙げられ、オキザリル基としてはエトキザリル基が挙げられる。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>とも水素原子であることが好ましい。

【0080】一般式(H-2)において、R<sub>21</sub>で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられ、アリール基及びヘテロアリール基及び有してもよい置換基としては、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>と同様である。R<sub>21</sub>として好ましくはアリール基又はヘテロアリール基であり、特に好ましくはフェニル基である。R<sub>22</sub>で表されるアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等が挙げられ、アリールアミノ基としてはアニリノ基、ヘテロアリール基としてはチアゾリルアミノ基、ベンズイミダゾリルアミノ基、ベンズチアゾリルアミノ基等が挙げられる。R<sub>22</sub>として好ましくはジメチルアミノ基又はジエチルアミノ基である。

【0081】一般式(H-3)において、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>で

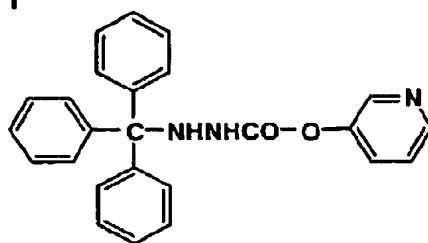
表される一価の置換基としては、一般式(H-1)で述べたものと同様であるが、好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アミノ基であり、更にはアリール基又はアルコキシ基であり、特に好ましくはR<sub>31</sub>がフェニル基であって、R<sub>32</sub>が*tert*-ブトキシカルボニル基である。G<sub>31</sub>、G<sub>32</sub>として好ましくは、-CO-基、-COCO-基、スルホニル基又は-C-S-基であり、更に好ましくは、双方が-CO-基又はスルホニル基の場合である。

10 【0082】一般式(H-4)において、R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>及びR<sub>43</sub>は一般式(H-1)におけるR<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>と同義である。好ましくは全てがフェニル基の場合であり、更には全て無置換のフェニル基である。R<sub>44</sub>、R<sub>45</sub>で表される置換又は無置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられ、好ましくは双方エチル基の場合である。

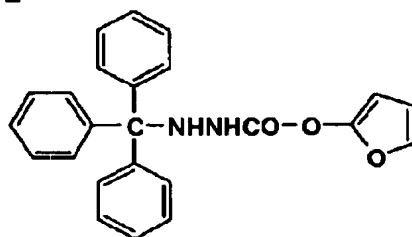
【0083】以下に、一般式(H-1)～(H-5)の化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

20 【0084】

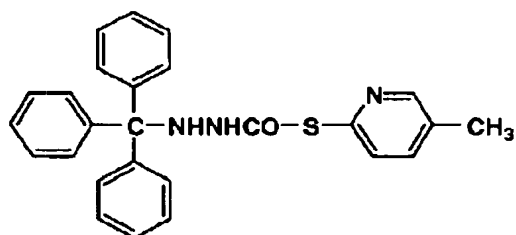
【化21】

<sup>33</sup>  
H-1-1

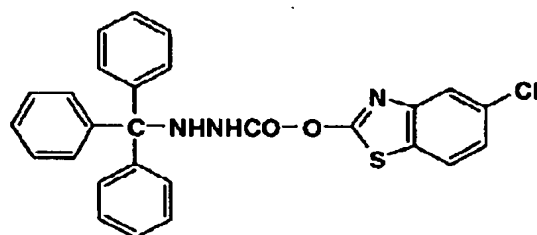
H-1-2



H-1-3



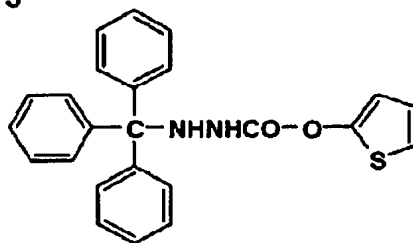
H-1-4



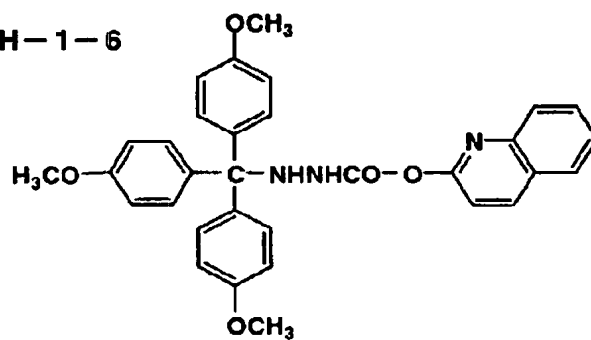
【0085】

【化22】

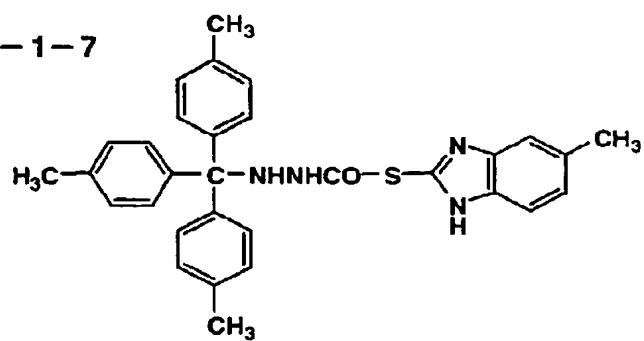
35  
H-1-5



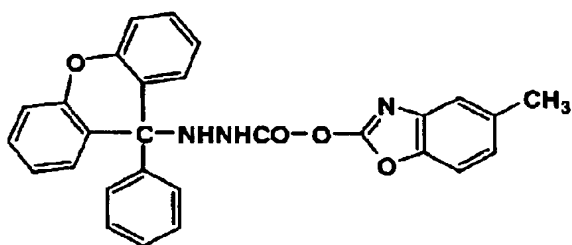
H-1-6



H-1-7

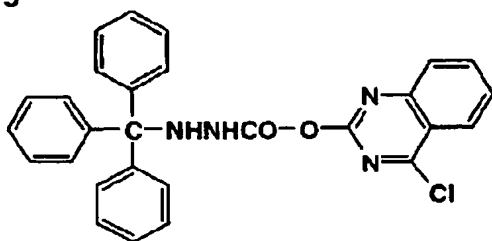


H-1-8

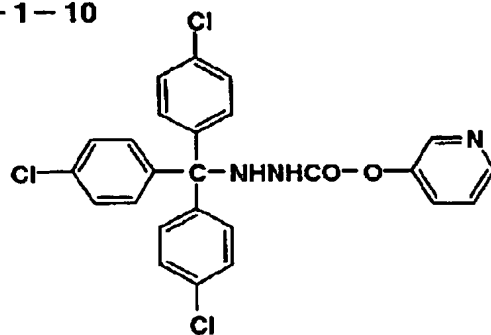


H-1-9

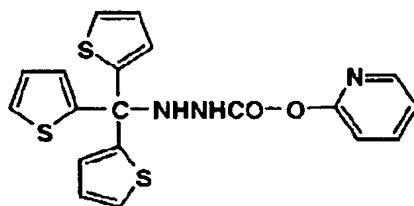
37



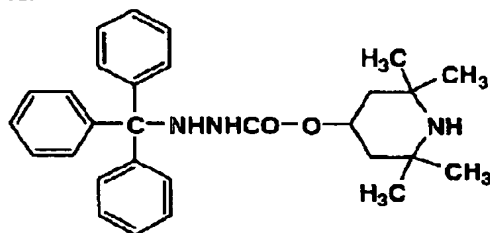
H-1-10



H-1-11



H-1-12



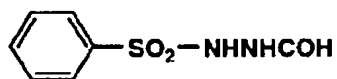
【0087】

【化24】

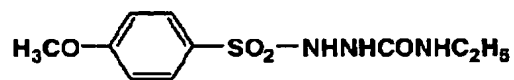
39

40

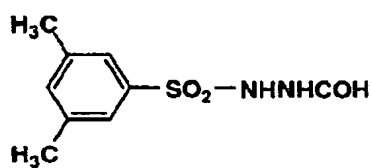
H-2-1



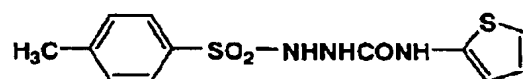
H-2-2



H-2-3



H-2-4

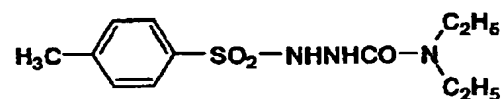


H-2-5

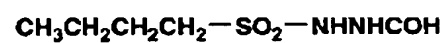


H-2-6

30

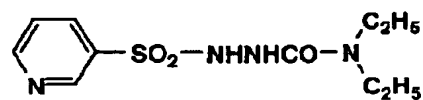


H-2-7

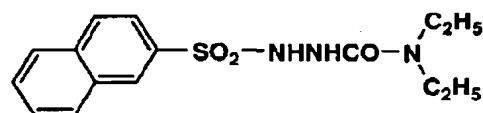


H-2-8

40



H-2-9



【0088】

【化25】

50

【0089】

【化 26】

H-3-1



H-3-2



H-3-3



H-3-4



H-3-5



H-3-6



【0090】

【化 27】

(23)

特開 2000-352788

44

H-3-7

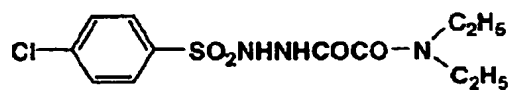
43

【0091】

【化28】

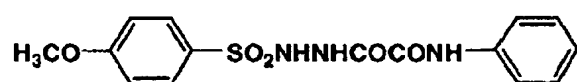


H-3-8



10

H-3-9



H-3-10



20

H-3-11



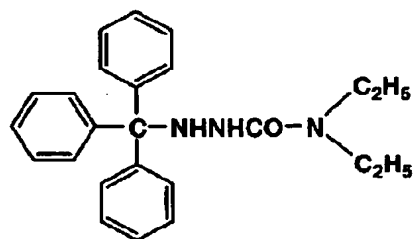
H-3-12



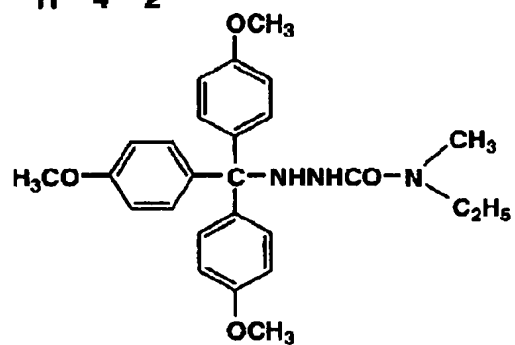
30



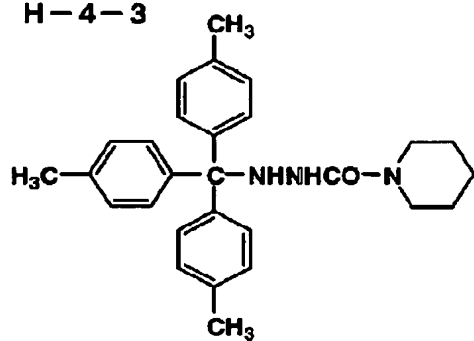
H-4-1 45



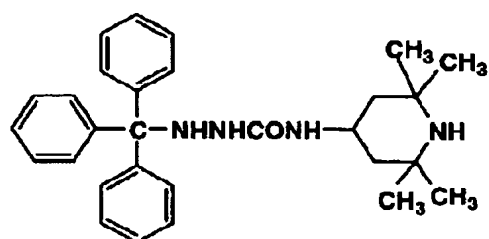
H-4-2



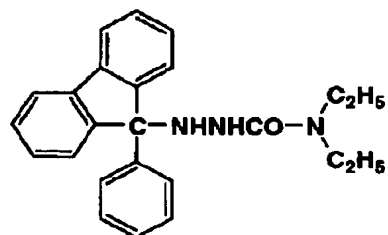
H-4-3



H-4-4



H-4-5

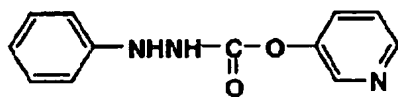


【0092】

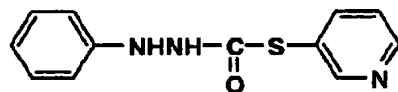
【化29】

<sup>47</sup>  
H-31

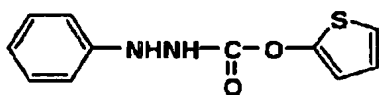
48



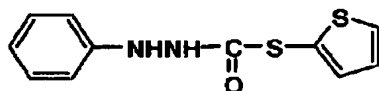
H-32



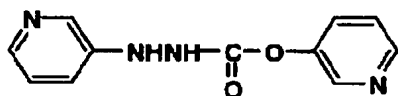
H-33



H-34



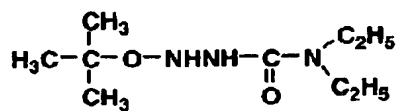
H-35



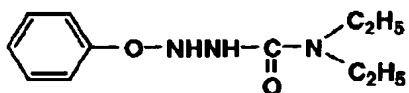
【0093】

【化30】

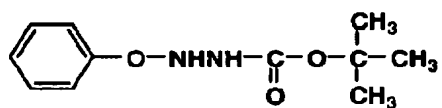
H-36



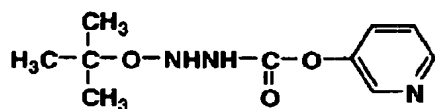
H-37



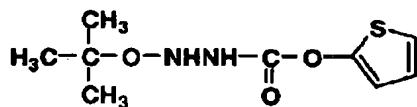
H-38



H-39



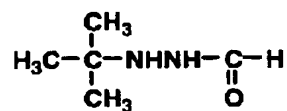
H-40



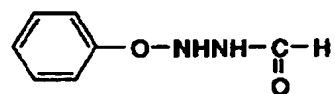
【0094】

【化31】

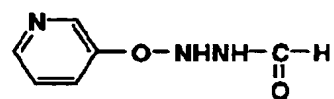
H-41



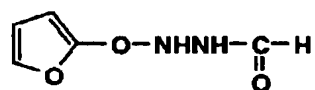
H-42



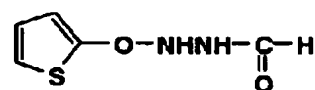
H-43



H-44



H-45



【0095】

【化32】

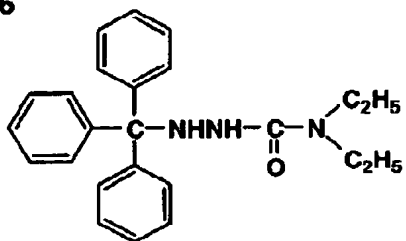
10

20

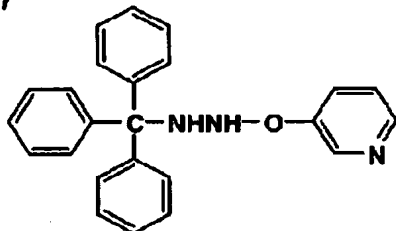
30

H-46

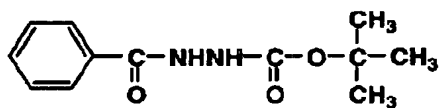
51



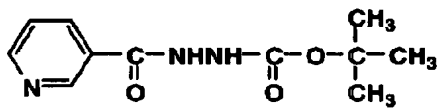
H-47



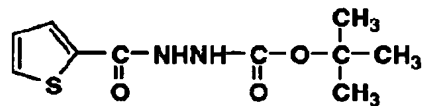
H-48



H-49



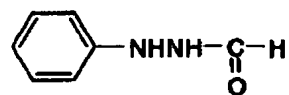
H-50



【0096】

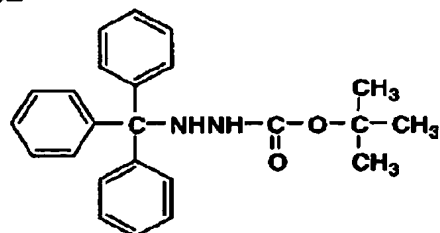
【化33】

H-51



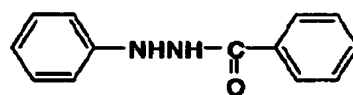
H-52

10

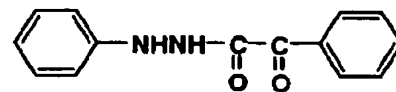


H-53

20

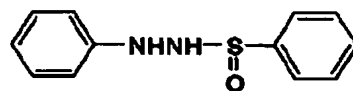


H-54



H-55

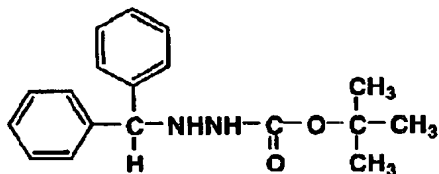
30



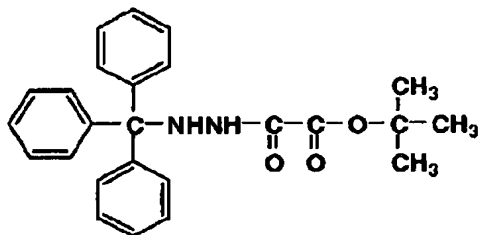
【0097】

【化34】

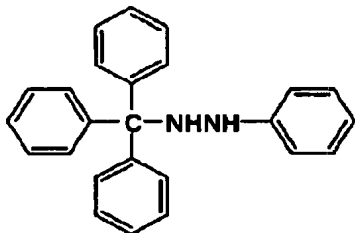
H-56



H-57



H-58



【0098】その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号カラム11～カラム20に記載の化合物H-1～H-29、米国特許第5,464,738号カラム9～カラム11に記載の化合物1～12である。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

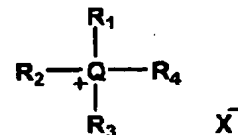
【0099】ヒドラジン誘導体の添加層は、ハロゲン化銀を含む感光層及び／又は感光層に隣接した層である。また添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類等により最適量は一様ではないが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ モル～ $10^{-1}$ モル程度、特に $10^{-5}$ モル～ $10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。

【0100】4級オニウム化合物としては、下記一般式(P)で表される化合物が好ましく用いられる。

【0101】

【化35】

一般式(P)



【0102】式中、Qは窒素原子又は磷原子を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は各々、水素原子又は置換基を表し、 $X^-$ はアニオンを表す。尚、 $R_1 \sim R_4$ は互いに連結して環を形成してもよい。

【0103】一般式(P)において、 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等)、アミノ基等が挙げられる。

【0104】 $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して形成する環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0105】 $R_1 \sim R_4$ で表される基はヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

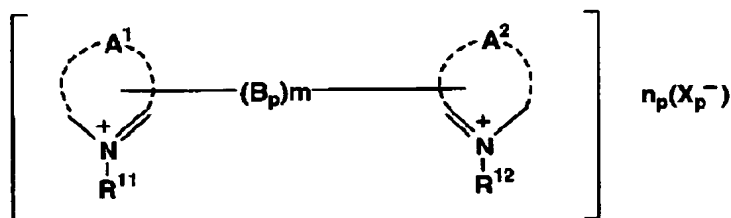
【0106】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0107】 $X^-$ が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

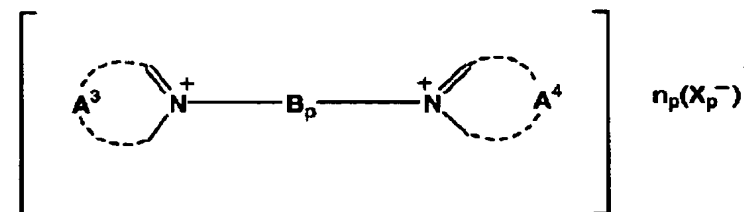
【0108】更に好ましくは下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式(T)で表される化合物である。

【0109】

【化36】

55  
一般式(Pa)

## 一般式(Pb)



## 一般式(Pc)



【0110】式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ は、含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ で構成される複素環は置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ の好ましい例としては、5～6員環（ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環）を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環が挙げられる。

【0111】 $B_p$ は2価の連結基を表し、 $m$ は0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリレン基、アルケニレン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{O}-$

、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)-$ （ $\text{R}^6$ はアルキル基、アリール基、水素原子を表す）を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。 $B_p$ として好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0112】 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{15}$ は各々、炭素数1～20のアルキル基を表す。又、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は同一でも異なってもよい。アルキル基とは、置換或いは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$ 及び $A^5$ の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0113】 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{15}$ の好ましい例としては、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換或いは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

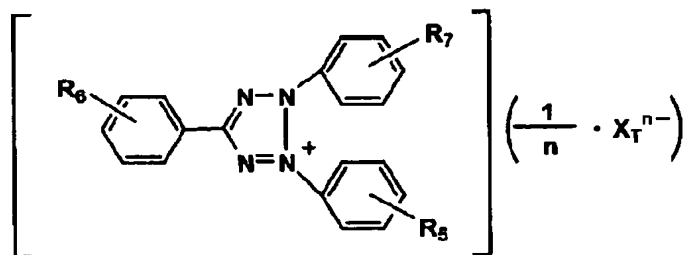
【0114】 $\text{X}_p^-$ は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、 $p$ -トルエンスルホナート、オキサラート等を表す。 $n_p$ は分子全体の電荷を均衡さすに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合には $n_p$ は0である。

【0115】

【化37】

57  
一般式〔T〕

58



【0116】上記一般式〔T〕で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は水素原子もしくは電子吸引性度を示すハメットのシグマ値( $\sigma_P$ )が負のものが好ましい。

【0117】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)20巻、304頁、1977年記載のC. ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基( $\sigma_P = -0.17$ 以下何れも $\sigma_P$ 値)、エチル基( $-0.15$ )、シクロプロピル基( $-0.21$ )、*n*-プロピル基( $-0.13$ )、*iso*-プロピル基( $-0.15$ )、シクロブチル基( $-0.15$ )、*n*-ブチル基( $-0.16$ )、*iso*-ブチル基( $-0.20$ )、*n*-ペンチル基( $-0.15$ )、シクロヘキシル基( $-0.22$ )、アミノ基( $-0.66$ )、アセチルアミノ基( $-0.15$ )、ヒドロキシル基( $-0.37$ )、メトキシ基( $-0.27$ )、エトキシ基( $-0.24$ )、プロポキシ基( $-0.25$ )、ブトキシ基( $-0.32$ )、ペントキシ基( $-0.34$ )等が挙げられ、これらは何れも一般式〔T〕の化合物の置換基として有用である。

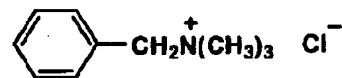
【0118】 $n$ は1或いは2を表し、 $\text{X}_T^{n-}$ で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的には $p$ -トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、 $p$ -ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサキシネートアニオン等のジアルキルスルホサキシネートアニオン、セチルポリエチノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

【0119】以下、4級オニウム化合物の具体例を下記に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0120】

【化38】

P-1



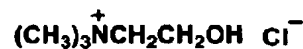
P-2



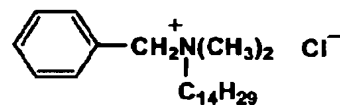
P-3



P-4



P-5



【0121】

【化39】

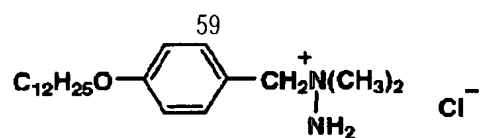
20

30

40

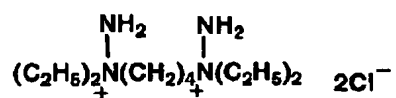
50

P-6

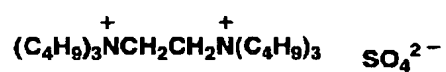


[0122]  
【化40】

P-7

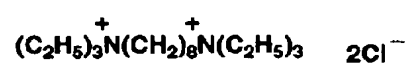


P-8

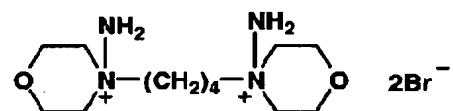


10

P-9

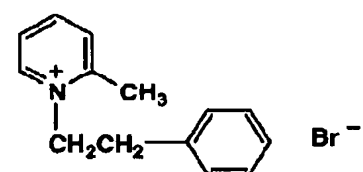


P-10

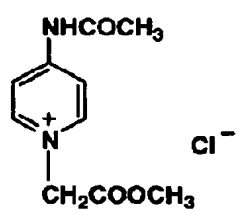


20

P-11

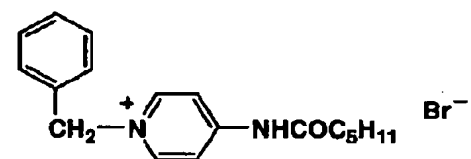


P-12

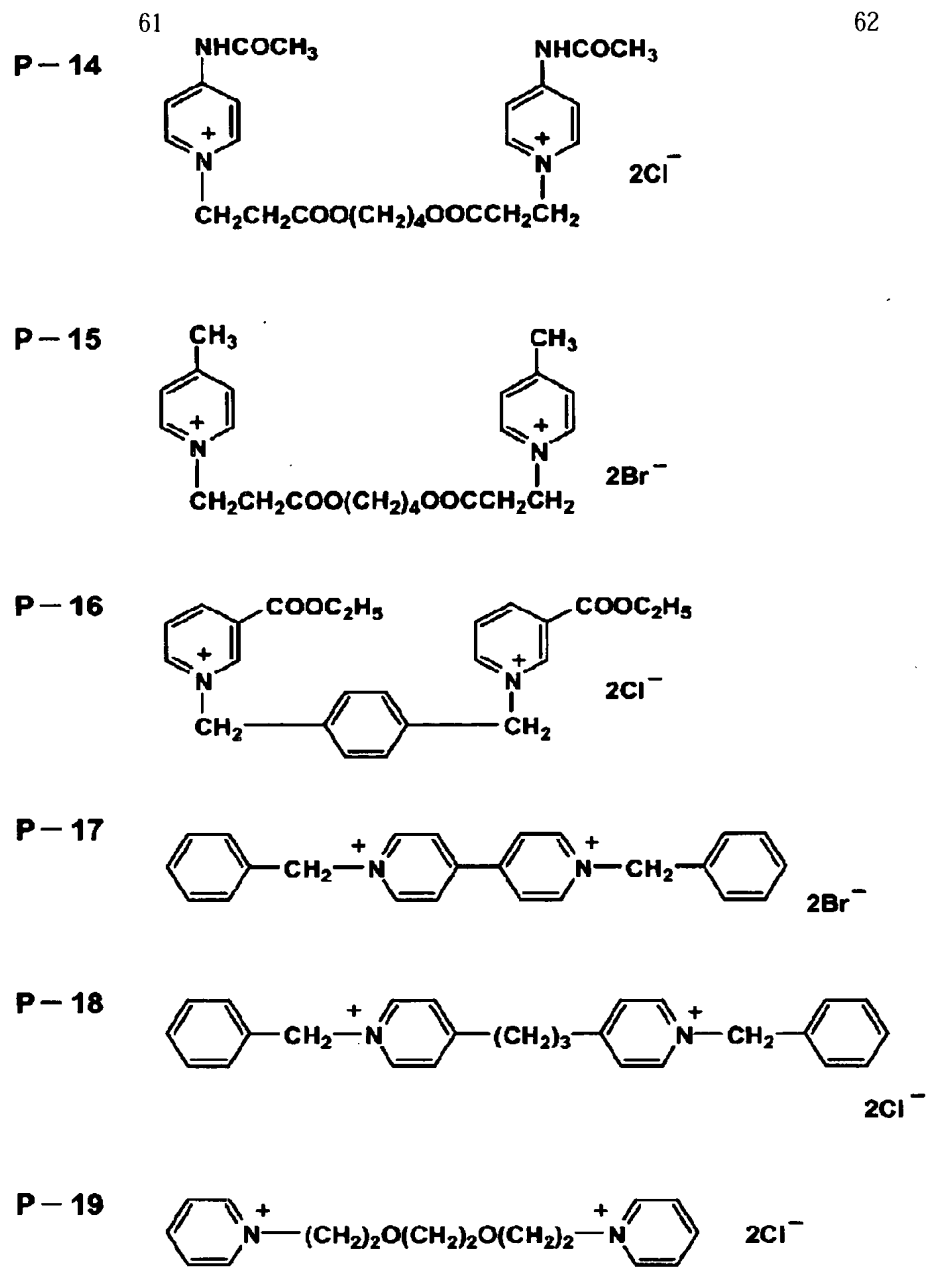
 $\text{Cl}^-$ 

30

P-13

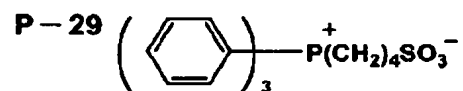
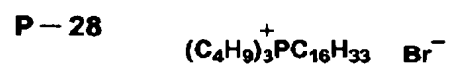
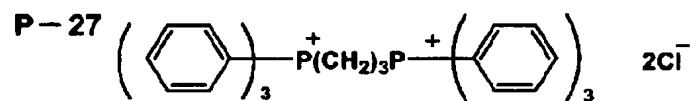
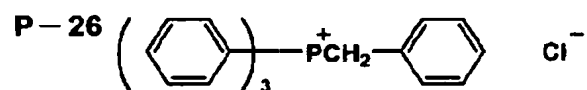
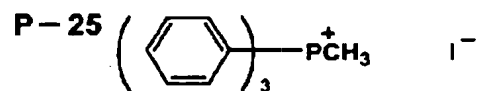
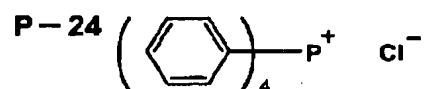
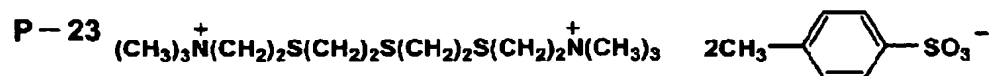
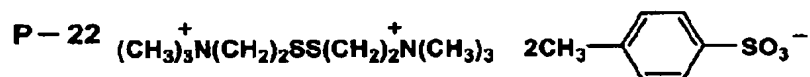
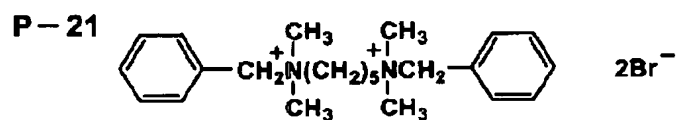
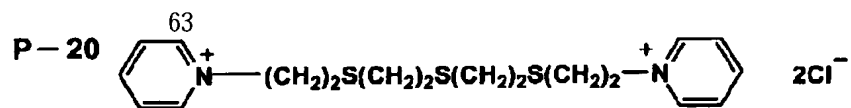


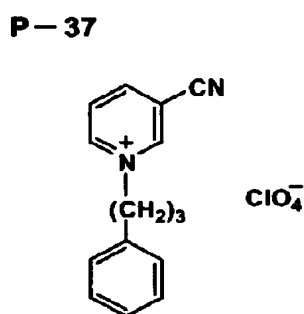
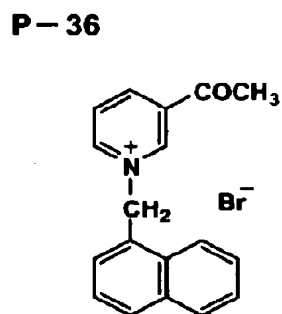
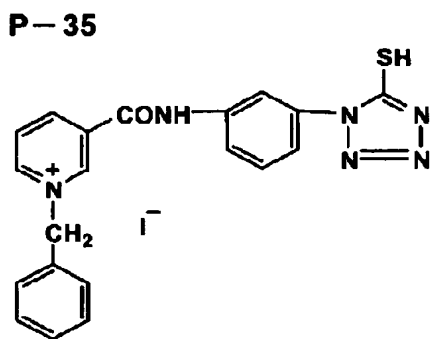
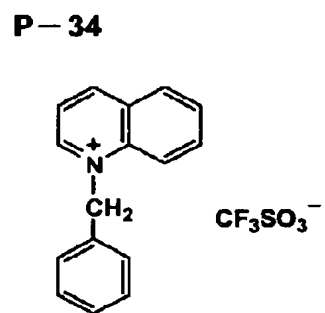
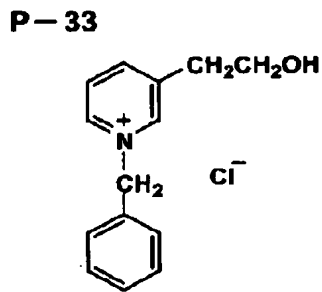
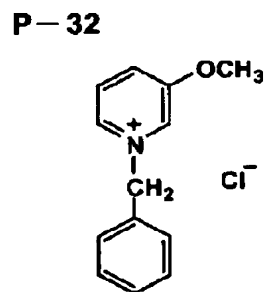
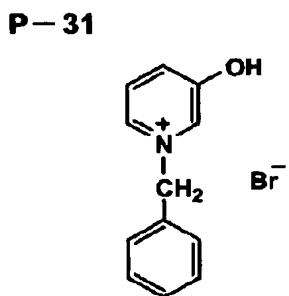
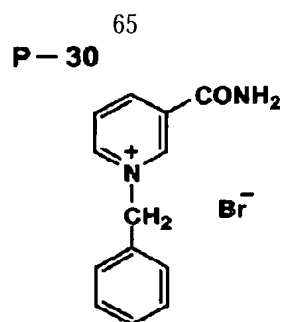




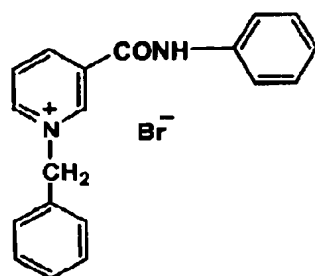
【0123】

【化41】

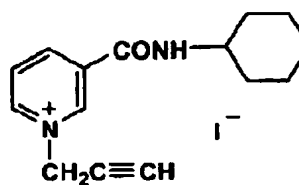




<sup>67</sup>  
P-38

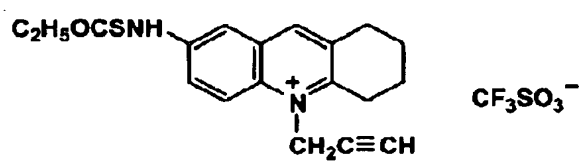


P-39

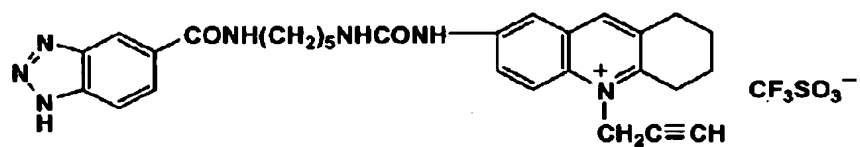


<sup>68</sup>

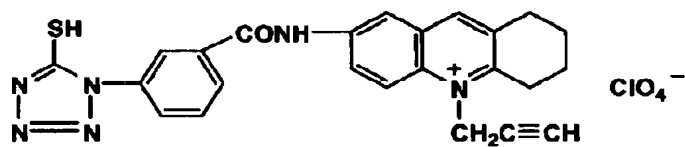
P-40



P-41

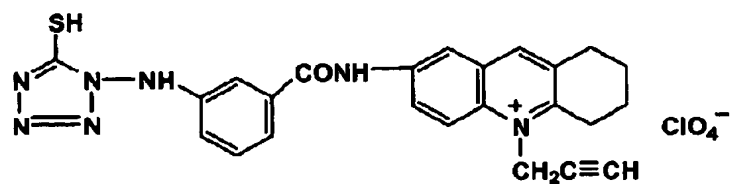


P-42

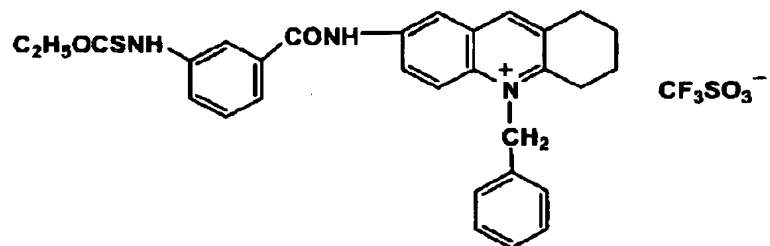


【0126】

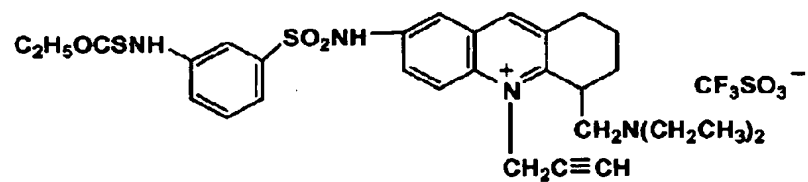
【化44】

P-43<sup>69</sup>

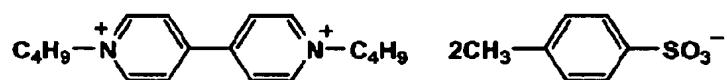
P-44



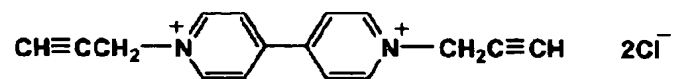
P-45



P-46

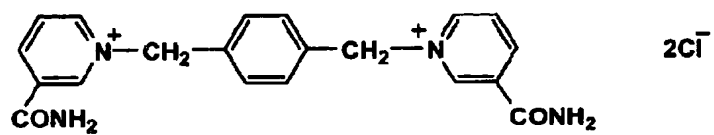


P-47

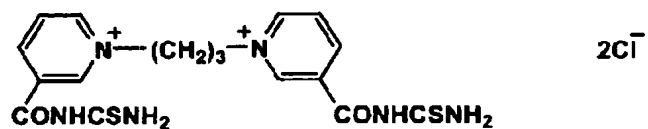


【0127】

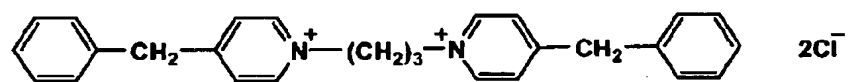
【化45】

P-48<sup>71</sup>

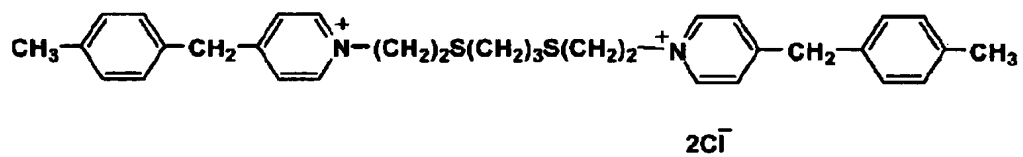
P-49



P-50

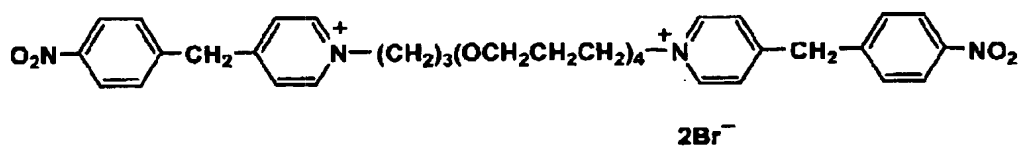
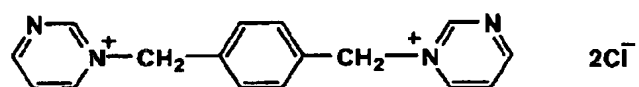
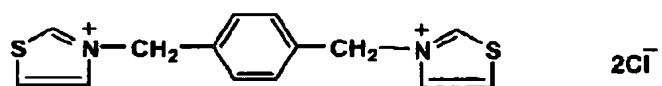
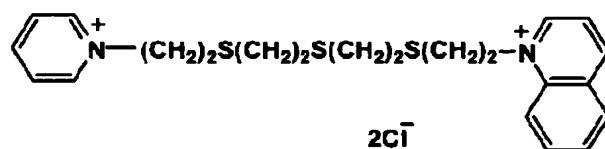


P-51



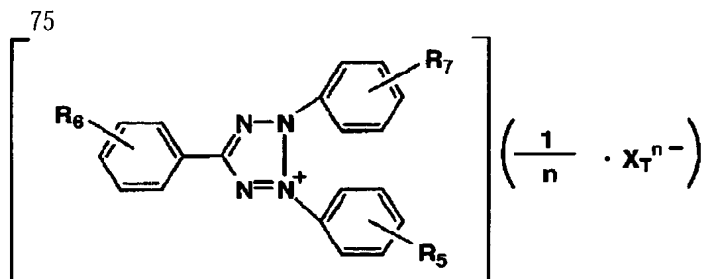
【0128】

【化46】

**P-52**<sup>73</sup>**P-53****P-54****P-55**

【0129】

【化47】



化合物 No.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	X <sub>T</sub> <sup>n-</sup>
T-1	H	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-2	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-3	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-4	H	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-5	p-OCH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-6	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-7	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-OCH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-8	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-9	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-10	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-11	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-12	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	p-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-13	p-OCH <sub>3</sub>	H	p-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-14	H	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-15	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	p-nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl <sup>-</sup>
T-16	H	p-NH <sub>2</sub>	H	Cl <sup>-</sup>
T-17	p-NH <sub>2</sub>	H	H	Cl <sup>-</sup>
T-18	p-CH <sub>3</sub>	H	p-CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

【0130】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物はChemical Reviews vol. 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

【0131】これら4級オニウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ ~1モル程度、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ ~ $1 \times 10^{-1}$ モルである。これらはハロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

【0132】4級オニウム化合物及びアミノ化合物は、単独で用いても2種以上を適宜併用して用いてもよい。また感光材料の構成層中のいかなる層に添加してもよい

が、好ましくは感光層を有する側の構成層の少なくとも1層、更には感光層及び／又はその隣接層に添加する。

【0133】本発明の熱現像感光材料には、塗布助剤として各種の界面活性剤を用いることができる。その中でもフッ素系界面活性剤が、帯電特性を改良したり、斑点状の塗布故障を防ぐために好ましく用いられる。

【0134】本発明の熱現像感光材料は、必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を含有できる。採用できる好適な色調剤の例はResearch Disclosure 第17029号に開示されている。また現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためな



どにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0135】本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。

【0136】本発明の熱現像感光材料には増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えば Research Disclosure Item 17643 IV-A 項 (1978 年 12 月 p. 23)、同 Item 1831 X 項 (1978 年 8 月 p. 437) に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種 10 スキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0137】各種の添加剤は感光層、非感光層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤は Research Disclosure Item 17029 (1978 年 6 月 p. 9~15) に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0138】本発明で用いられる支持体は、現像処理後に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート）であることが好ましい。また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。

【0139】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（以下 PET と略す）及びシン\*

《下引塗布液 a-1》

ブチルアクリレート (30 重量%)

t-ブチルアクリレート (20 重量%)

スチレン (25 重量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (25 重量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分 30%)

(C-1)

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

ポリスチレン微粒子 (平均粒径 3 μm)

コロイダルシリカ (平均粒径 90 μm)

270 g

0.6 g

0.8 g

0.05 g

0.1 g

水で 1:1 に仕上げる

40

《下引塗布液 b-1》

SnO<sub>2</sub>/Sb (9/1 重量比、平均粒径 0.18 μm)

200 mg/m<sup>2</sup> になる量

ブチルアクリレート (30 重量%)

スチレン (20 重量%)

グリシジルアクリレート (40 重量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分 30%)

(C-1)

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

270 g

0.6 g

0.8 g

水で 1:1 に仕上げる

50 引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、

\* ジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック（以下 SPS と略す）の支持体が挙げられる。

【0140】本発明の熱現像感光材料は波長が 700~1000 nm の範囲にあるレーザーを光源とするスキャナで画像露光してその効果を遺憾なく発揮する。熱現像は感光材料を水平搬送し、プレヒートを経て熱現像することが好ましく、プレヒートと熱現像とを合わせて 45 秒以下、好ましくは 5~40 秒、更には 5~30 秒といった迅速処理で有効である。

【0141】好ましい加熱温度は、30℃~150℃の範囲であるが、熱現像の好ましい範囲は 80~140℃で、100~140℃が更に好ましい。プレヒートの好ましい範囲は 30~130℃で、50~120℃が更に好ましい。

【0142】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0143】実施例 1

20 (下引済み PET 支持体の作製) 市販の 2 軸延伸熱固定済みの厚さ 125 μm の PET フィルムの両面に 8 W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚 0.8 μm になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 とし、また反対側の面に下記帯電防止加工した下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚 0.8 μm になるように塗設し乾燥させて帯電防止加工下引層 B-1 とした。

【0144】

8 W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.9 μmになる様に下引層A-2として、下引層B-1の上には下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.2 μmになる\*

\*様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設した。

【0145】

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン

3.6 g/m<sup>2</sup>になる重量

(C-1)

0.2 g

(C-2)

0.2 g

(C-3)

0.1 g

シリカ粒子(平均粒径3 μm)

0.1 g

水で1 lに仕上げる

《下引上層塗布液b-2》

(C-4)

60 g

(C-5)を成分とするラテックス液(固形分20%)

80 g

硫酸アンモニウム

0.5 g

(C-6)

12 g

ポリエチレングリコール(重量平均分子量600)

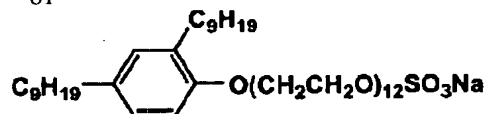
6 g

水で1 lに仕上げる

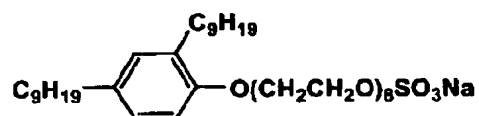
【化48】

【0146】

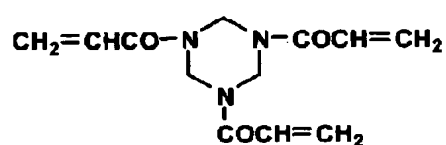
(C-1)



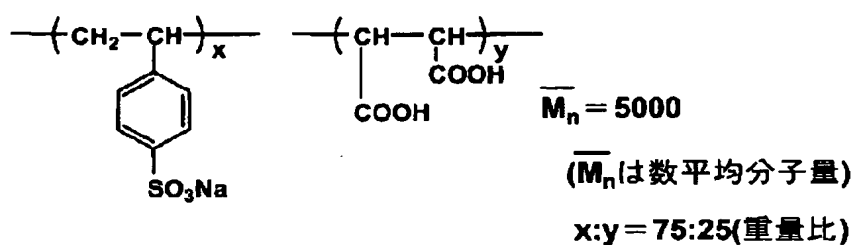
(C-2)



**(C-3)**



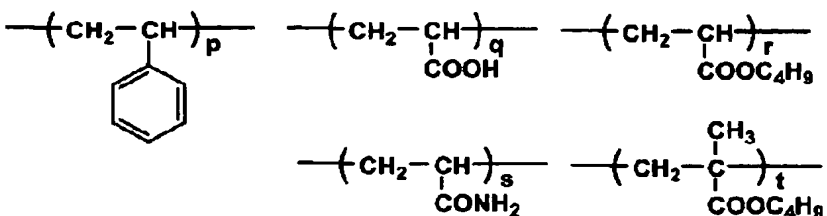
**(C-4)**



( $\overline{M}_n$ は数平均分子量)

$$x:y=75:25(\text{重量比})$$

(C-5)

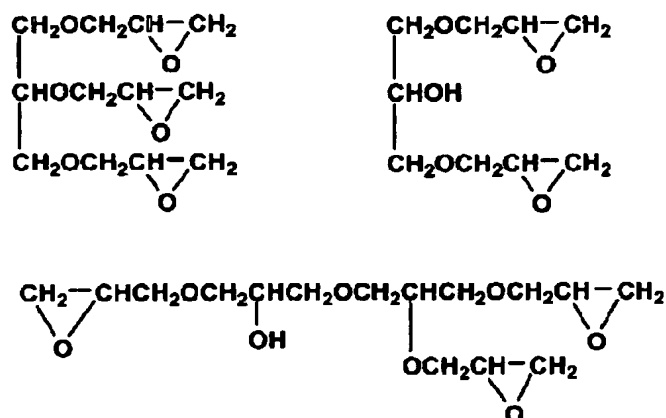


**p:q:r:s:t = 40:5:10:5:40(重量比)**

\* \* 【化 4 9】

【0 1 4 7】

(C - 6)



### の 3 種の混合物

【0148】（支持体の熱処理）上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。

【0149】（乳剤Aの調製）水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（60/38/2）のモル比の塩化ナトリウムと臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び〔Ir(NO)Cl<sub>5</sub>〕塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10<sup>-6</sup>モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加しNaOHでpHを8、pAg6.5に調整することで還元増感を行い平均粒子サイズ0.06μm、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理を行った。

【0150】（ベヘン酸Na溶液の調製）945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得

セルロースアセテートブチレート  
（10%メチルエチルケトン溶液）

染料-A

染料-B

マツト剤：単分散度15%平均粒子サイズ8μm単分散シリカ

C<sub>8</sub>F<sub>17</sub> (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>

C<sub>9</sub>F<sub>17</sub> - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - SO<sub>3</sub>Na

\*た。

【0151】（ベヘン酸銀とハロゲン化銀Aのプレフォーム乳剤の調製）上記のベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀乳剤Aを15.1g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に6回の水洗と水の除去を行った後乾燥させた。

【0152】（感光性乳剤の調製）できあがったプレフォーム乳剤を分割し、それにポリビニルブチラール（平均分子量3000、Tg=70℃、-SO<sub>3</sub>Kを0.2ミリモル含有）のメチルエチルケトン溶液（17wt%）544gとトルエン107gを徐々に添加して混合した後に、0.5mmサイズZrO<sub>2</sub>のビーズミルを用いたメディア分散機で4000psiで30℃、10分間の分散を行った。

【0153】前記支持体上に以下の各層を両面同時塗布し、試料を作製した。尚、乾燥は60℃、15分間で行った。

【0154】（バック面側塗布）支持体のB-1層の上に以下の組成の液を乾燥膜厚が6μmになる様に塗布してバックコート層とした。

【0155】

15g

0.007g

0.007g

0.09g

0.05g

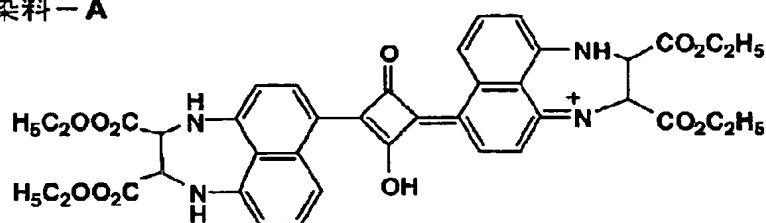
0.01g

【0156】

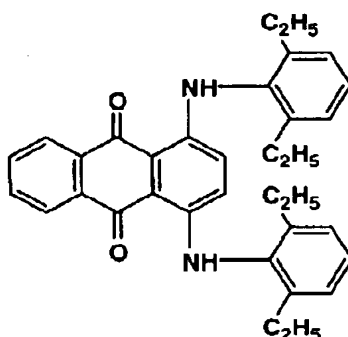
【化50】

85  
染料-A

86



## 染料-B



【0157】（バックコート表面保護層の塗布）バック ※になる様に塗布した。  
コート層の上に以下の組成の液を乾燥膜厚が3.5 μm※ 【0158】

セルロースアセテートブチレート	15 g
（10%メチルエチルケトン溶液）	
マツト剤：単分散度15%平均粒子サイズ5 μm単分散ポリメチル	
メタクリレート	0.2 g
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> （CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O） <sub>12</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	0.05 g
C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> Na	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
α-アルミナ（平均粒径0.4 μm）	0.2 g

（感光層面側塗布） ※る様に塗布した。

感光層1：支持体のA-1層の上に以下の組成の液を塗 【0159】

布銀量が1.0 g/m<sup>2</sup>、乾燥膜厚が10.0 μmにな ※

プレフォーム乳剤	240 g
増感色素（0.1%メタノール溶液）	1.7 ml
ピリジニウムプロミドペルプロミド（6%メタノール溶液）	3 ml
臭化カルシウム（0.1%メタノール溶液）	1.7 ml
酸化剤（10%メタノール溶液）	1.2 ml
2-4-クロロベンゾイル安息香酸（12%メタノール溶液）	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール（1%メタノール溶液）	11 ml
トリプロモメチルスルホキノリン（5%メタノール溶液）	17 ml
ヒドラジン誘導体 表1に記載	0.4 g
硬調化促進剤 表1に記載	0.3 g
フタラジン	0.6 g
4-メチルフタル酸	0.25 g
テトラクロロフタル酸	0.2 g
平均粒径3 μmの炭酸カルシウム	0.1 g

87

88

A-4 (20%メタノール溶液)

20.5 ml

イソシアネート化合物

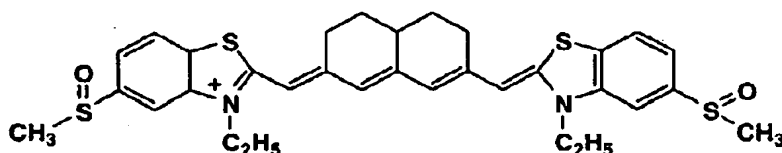
0.5 g

(モーベイ社製、Desmodur N3300)

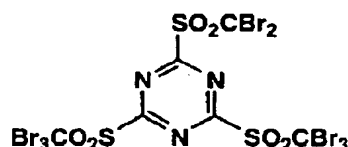
【0160】

\* \* 【化51】

## 増感色素



## 酸化剤



【0161】表面保護層：以下の組成の液を感光層の上 ※ 【0162】  
に乾燥膜厚が6 μmとなるよう同時塗布した。 ※

アセトン	5 g
メチルエチルケトン	21 g
セルロースアセテートブチレート	2.3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0.25 g
A-4 (20%メタノール溶液)	10 g
マツト剤：単分散度10%平均粒子サイズ5 μm単分散ポリメチル メタクリレート	0.05 g
$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.035 g
フッ素系界面活性剤 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	0.01 g
$\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
α-アルミナ (平均粒径0.4 μm)	0.2 g

感光層側の表面のスムースター値は25 mmHgであり、バックコート層側の表面のスムースター値は200 mmHgであった。なおスムースター値の測定は、未露  
光試料を23℃、48% RHで2時間調湿し、同じ環境  
で感光層側の表面のスムースター値を東洋電子工業  
(株)製SM-6Bにより測定した。

【0163】また作製した試料を用い、バインダーを除去した後に、レプリカ法で電子顕微鏡で観察して測定したところ、有機銀粒子は、長軸径0.5±0.05 μm、短軸径0.4±0.05 μm、厚み0.01 μmの平板状粒子が全有機銀粒子の90%を占める単分散度5%の粒子であった。

【0164】作製した熱現像材料を、暗室内で30 cm

幅で50 mの長さに切断して内径10 cmのボール紙製コアに巻き付けロール形状の試料とし、60 cm×2 mの包装材料で巻いた。

【0165】なお、

(試料No. 23) バックコート表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.07 gに、ステアリン酸量を0.08 gに変更し、乳剤面表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.03 gに、ステアリン酸量を0.08 gに変更した以外は試料No. 1と同じ

(試料No. 24) バックコート表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.05 gに、ステアリン酸量を0.06 gに変更し、乳剤面表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.03 gに、ステアリン酸量を0.

0.6 gに変更した以外は試料No. 1と同じ

【試料No. 25】バックコート表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.11 gに、ステアリン酸量を0.15 gに変更し、乳剤面表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.07 gに、ステアリン酸量を0.15 gに変更した以外は試料No. 1と同じ

【試料No. 26】バックコート表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.07 gに、ステアリン酸量を0.08 gに変更し、乳剤面表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.03 gに、ステアリン酸量を0.08 gに変更した以外は試料No. 10と同じ

【試料No. 27】バックコート表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.11 gに、ステアリン酸量を0.15 gに変更し、乳剤面表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.07 gに、ステアリン酸量を0.15 gに変更した以外は試料No. 10と同じ

【試料No. 33】バックコート表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.02 gに、ステアリン酸量を0.03 gに変更し、乳剤面表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.02 gに、ステアリン酸量を0.03 gに変更した以外は試料No. 1と同じ

【試料No. 34】バックコート表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.15 gに、ステアリン酸量を0.25 gに変更し、乳剤面表面保護層のポリメチルメタクリレート量を0.10 gに、ステアリン酸量を0.25 gに変更した以外は試料No. 1と同じである。

【0166】《強制劣化試験》上記包装済み試料を、強制劣化条件として40℃、80% RHで5日間放置した。

【0167】《露光及び現像処理》その後、780 nmの半導体レーザーを搭載したイメージセッター機であるサイテックス社製Dolev 2dry（内面ドラム方式）を用いて300線で5%刻みで露光量変化させるように網点を露光し、90℃で10秒のプレヒート部を通過させた後、オープン中で水平搬送を行いつつ120℃で15秒の熱現像を行った。その際、露光及び現像は、23℃、50% RHに調湿した部屋で行った。

【0168】（PS版への焼き付け後の小点再現性の評価）熱現像済み試料を密着して、光源としてメタルハライドランプを使用して8 mW/cm<sup>2</sup>で照射することに

より露光したPS版を、市販の現像液（コニカ（株）製、SDR-1）を6倍に希釈した現像液で現像時間20秒、現像温度27℃で現像した。またスクリーン線数150ライン/インチの50%網点の版上の面積を測定し、小点再現性を評価した。面積の測定はマクベス濃度計で行った。版上の網点面積比率が50%に近いほど、小点再現性は良好である。

【0169】（階調の評価）110℃で20秒熱現像し、特性曲線1.0と1.5を結ぶ直線の傾き（ガンマ）で足切りの評価をした。

【0170】（熱現像後の濃度変化の評価）強制劣化を施した試料を露光、熱現像したものを2つに分けて、片方を50℃、60% RHの恒温機に5日間投入して、経時代用評価用とし、濃度2.5であったものがどのくらい濃度変化したかで評価した。

【0171】（動摩擦係数）作製した試料を23℃、80% RHで2時間調湿した後、感光面側とバックコート面側の動摩擦係数を以下のようにして測定した。即ち感光面を上にして平滑な台に貼り付け固定し、その上にバックコート面が接触するように試料を置いて、その上に200 gの重りを乗せ、上側の試料を一定速度で引くときの加重を測定し動摩擦係数を求めた。

【0172】（搬送性の評価）Imation社（製）製版用Dry Viewの熱現像機を上記処理条件に設定し、500 mm×440 mmサイズの試料を各50枚ずつ処理して現像機中でローラーに巻き付いたり、ジャミングを起こしたフィルムの枚数をカウントした。

【0173】（擦り傷耐性の評価）フィルムを机上で5往復し、擦り傷の発生状況を5段階で評価して平均をとった。

【0174】

- 5 発生なし
- 4 ピンホールが発生
- 3 ピンホールがかなり発生
- 2 スジ状の傷が発生
- 1 全面に傷が発生

以上の結果を表1に示す。

【0175】

【表1】

試料 No.	ヒド ラジ ン 誘 導 体	硬 調 化 促 進 剤	小 点 再 現 性	γ 階 調	画 像 保 存 性 (熱 現 像 後 の 濃 度 変 化 %)	動 摩 擦 係 数	搬 送 性	スリ 傷 耐 性	備 考
1	H-1-1	A1	49.0	14.5	4.0	0.2	2	4.5	実施例
2	H-1-1	B1	47.5	14.0	5.0	0.2	2	4.0	実施例
3	H-1-1	B3	48.5	14.3	4.0	0.2	2	4.5	実施例
4	H-1-1	C1	47.5	14.0	5.0	0.2	2	4.0	実施例
5	H-1-1	C3	47.5	14.2	4.5	0.2	2	4.5	実施例
6	H-1-1	D1	47.0	14.0	5.5	0.2	2	4.0	実施例
7	H-1-1	E1	49.0	14.2	4.5	0.2	2	4.0	実施例
8	H-1-1	E2	47.0	14.2	4.5	0.2	2	4.0	実施例
9	H-1-1	E3	48.5	14.0	5.0	0.2	2	4.0	実施例
10	H-1-5	A1	49.0	14.7	4.0	0.2	2	4.5	実施例
11	H-1-5	B3	48.5	14.3	4.5	0.2	2	4.5	実施例
12	H-1-5	C3	48.5	14.5	4.0	0.2	2	4.5	実施例
13	H-1-5	D1	47.0	14.0	5.0	0.2	2	4.0	実施例
14	H-2-1	A1	46.5	13.5	6.0	0.2	2	4.0	実施例
15	H-2-1	B3	46.0	13.2	6.0	0.2	2	4.0	実施例
16	H-2-1	C3	46.0	13.3	6.0	0.2	2	4.0	実施例
17	H-3-1	A1	48.0	14.2	4.5	0.2	2	4.5	実施例
18	H-3-1	B3	48.0	14.2	4.5	0.2	2	4.5	実施例
19	H-3-1	C3	47.5	14.0	4.5	0.2	2	4.0	実施例
20	H-4-1	A1	48.5	14.5	4.0	0.2	2	4.5	実施例
21	H-4-1	B3	48.0	14.3	4.5	0.2	2	4.0	実施例
22	H-4-1	C3	48.0	14.3	4.5	0.2	2	4.0	実施例
23	H-1-1	A1	49.0	14.5	4.0	0.25	3	4.0	実施例
24	H-1-1	A1	49.0	14.5	4.0	0.3	4	3.5	実施例
25	H-1-1	A1	49.0	14.5	4.0	0.15	2	4.5	実施例
26	H-1-5	A1	49.0	14.7	4.0	0.25	3	4.0	実施例
27	H-1-5	A1	49.0	14.6	4.0	0.15	2	4.5	実施例
28	H-1-1	—	44.5	10.5	8.0	0.2	2	4.0	比較例
29	H-1-5	—	44.5	10.5	8.0	0.2	2	4.0	比較例
30	H-2-1	—	44.0	10.0	9.0	0.2	2	3.5	比較例
31	H-3-1	—	44.5	10.0	8.5	0.2	2	3.5	比較例
32	H-4-1	—	44.5	10.0	8.5	0.2	2	3.5	比較例
33	H-1-1	A1	44.5	12.0	7.5	0.4	8	2.0	比較例
34	H-1-1	A1	44.5	12.5	7.5	0.08	10	2.0	比較例
35	H-1-1	—	45.0	11.0	8.0	0.4	10	2.0	比較例
36	—	—	45.0	8.0	8.5	0.4	12	2.0	比較例

【0176】

【発明の効果】本発明の熱現像感光材料によれば、ヒド  
ラジン誘導体を含有して硬調で高濃度の画像が得られ、

且つ該画像の保存性に優れ、取り扱い性及び搬送性と得  
られた画像を原稿としてPS版に焼き付けるときの小点  
再現性を両立させることができる。